

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 3 0 4 7
Application Number:

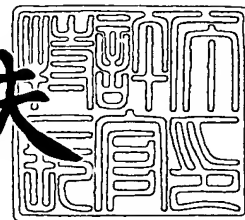
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 0 3 0 4 7]

出 願 人 株式会社サムスン横浜研究所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 7 1 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 02102701

【提出日】 平成15年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 非水電解液及びリチウム二次電池

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン
 横浜研究所 電子研究所内

 【氏名】 山口 滝太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン
 横浜研究所 電子研究所内

 【氏名】 清水 竜一

【特許出願人】

 【識別番号】 598045058

 【氏名又は名称】 株式会社サムスン横浜研究所

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108578

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

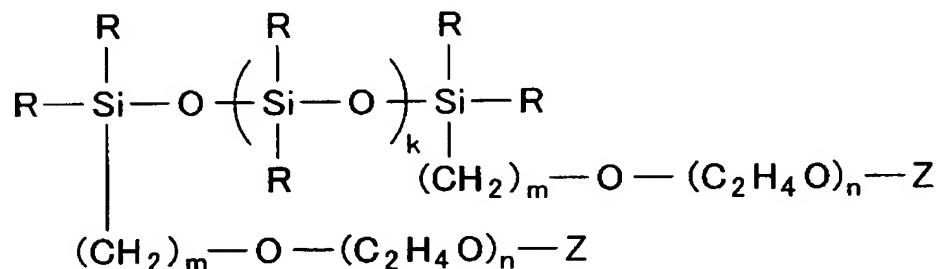
【発明の名称】 非水電解液及びリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

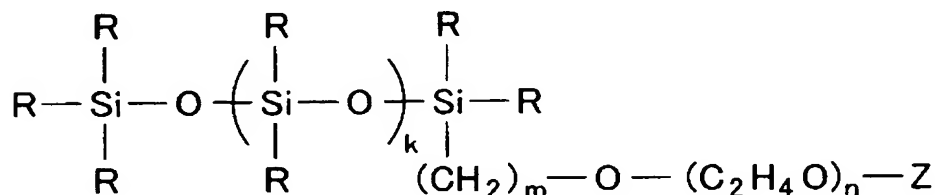
【請求項 1】 直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記【化 1】または下記【化 2】のいずれかに示す構造のポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とが含有されてなることを特徴とする非水電解液。

ただし、下記【化 1】または下記【化 2】において、k は 0 ～ 10 の範囲であり、m は 2 から 4 の範囲の自然数であり、n は 1 ～ 4 の範囲の自然数であり、R は CH_3 または C_6H_5 のいずれかであり、Z は CH_3 または C_2H_5 のいずれかである。

【化 1】



【化 2】



【請求項 2】 25℃における前記ポリエーテル変性シリコーン油の粘度が 10 cSt 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】 前記ポリエーテル変性シリコーン油の引火点が 160℃以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解液。

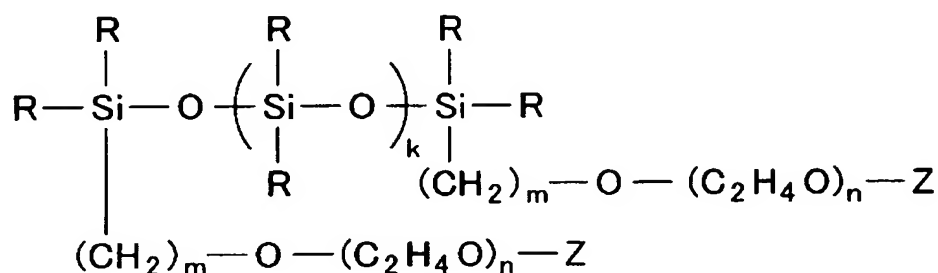
【請求項 4】 鎖状カーボネートが添加されてなることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 5】 正極と負極と非水電解液とを具備してなり、前記非水電解液

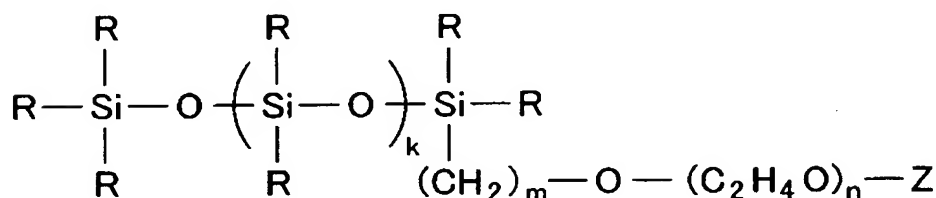
が、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記【化3】または下記【化4】のいずれかに示す構造のポリエーテル変性シリコン油と、環状カーボネートと、溶質とを含有してなるものであることを特徴とするリチウム二次電池。

ただし、下記【化3】または下記【化4】において、kは0～10の範囲であり、mは2から4の範囲の自然数であり、nは1～4の範囲の自然数であり、RはCH₃またはC₆H₅のいずれかであり、ZはCH₃またはC₂H₅のいずれかである。

【化3】



【化4】



【請求項6】 前記負極の表面にポリアクリレート化合物、アジリジン化合物のうちのいずれか一方または両方からなる被膜が形成されていることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記非水電解液に鎖状カーボネートが添加されてなることを特徴とする請求項5または請求項6に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液及びリチウム二次電池に関するものであり、特に、熱安定性に優れるとともにイオン伝導性にも優れた非水電解液及びリチウム二次電池

に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来のリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状エステルに、ジメチルカーボネート、プロピオン酸エチルなどの直鎖状エステルや、テトラヒドロフランなどの環状エーテルを混合した混合物が用いられている。しかし、直鎖状エステルや環状エーテルは引火点が低く、これらを数十体積%の割合で含む従来の非水電解液は熱安定性の点で問題がある。そこで最近では、下記特許文献 1 ～ 3 に記載されているように、熱安定性に優れるとともに環境調和性にも優れた電解液としてシリコンオイル類を溶媒として用いた電解液が提案されている。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開平 8 - 7 8 0 5 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 2 1 4 0 3 2 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 5 8 1 1 2 3 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献 1 ～ 3 に記載されたシリコンオイル類は、熱安定性に優れるものの、リチウム二次電池の電解液として用いる場合にはイオン伝導性が十分でないという問題があった。

【0 0 0 5】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性に優れた非水電解液及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

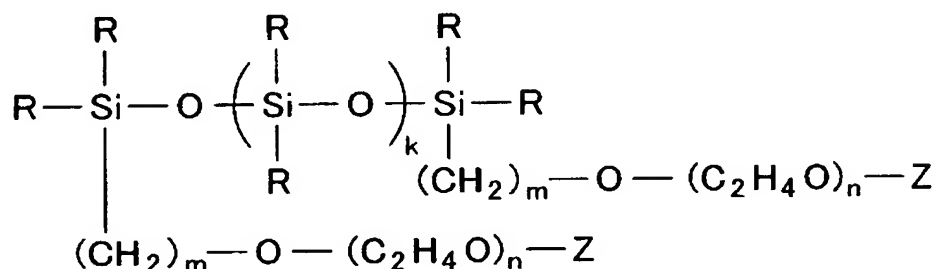
【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明の非水電解液は、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記【化5】（例えば、実施例におけるオイル1）または下記【化6】（例えば、実施例におけるオイル2）のいずれかに示す構造のポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とが含有されてなることを特徴とする（例えば、実施例における試験例1～4及び7～9と実施例1～4の非水電解液）。ただし、下記【化5】または下記【化6】において、kは0～10の範囲であり、mは2から4の範囲の自然数であり、nは1～4の範囲の自然数であり、RはCH₃またはC₆H₅のいずれかであり、ZはCH₃またはC₂H₅のいずれかである。

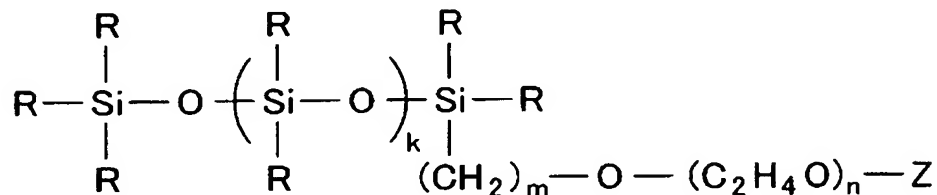
【0007】

【化5】



【0008】

【化6】



【0009】

係る非水電解液によれば、上記の【化5】または【化6】に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコーン油を含むので、熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性が高い非水電解液を得ることができる。

【0010】

また本発明の非水電解液は、先に記載の非水電解液であり、25℃における前記ポリエーテル変性シリコン油の粘度が10 cSt未満（例えば、実施例におけるオイル1、2）であることを特徴とする。

係る非水電解液によれば、前記ポリエーテル変性シリコン油の粘度が10 cSt未満なので、リチウムイオンの移動がスムーズに行われて、リチウムイオンのイオン伝導度を向上することができる。

【0011】

また本発明の非水電解液は、先に記載の非水電解液であり、前記ポリエーテル変性シリコン油の引火点が160℃以上（例えば、実施例におけるオイル1、2）であることを特徴とする。

係る非水電解液によれば、前記ポリエーテル変性シリコン油の引火点が160℃以上なので、高温で引火する可能性が低く、非水電解液の熱安定性を高めることができる。

【0012】

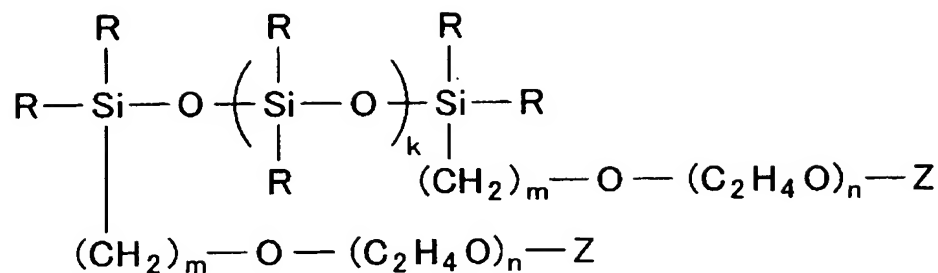
また、本発明の非水電解液においては鎖状カーボネートが添加されていても良い（例えば、実施例における実施例1～4の非水電解液）。

【0013】

次に、本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と非水電解液とを具備してなり、前記非水電解液が、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる下記〔化7〕（例えば、実施例におけるオイル1）または下記〔化8〕（例えば、実施例におけるオイル2）のいずれかに示すポリエーテル変性シリコン油と、環状カーボネートと、溶質とを含有してなるものであることを特徴とする（例えば、実施例における試験例1～4及び7～9と実施例1～4のリチウム二次電池）。ただし、下記〔化7〕または下記〔化8〕において、 k は0～10の範囲であり、 m は2から4の範囲の自然数であり、 n は1～4の範囲の自然数であり、 R は CH_3 または C_6H_5 のいずれかであり、 Z は CH_3 または C_2H_5 のいずれかである。

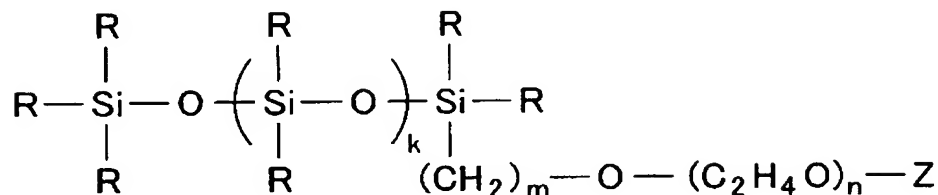
【0014】

【化7】



【0015】

【化8】



【0016】

係るリチウム二次電池によれば、非水電解液が上記の【化7】または【化8】に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコン油を含むので、非水電解液の熱安定性並びにイオン伝導性が向上し、高温での安定性に優れるとともに高率充放電が可能なりチウム二次電池を構成することができる。

【0017】

また本発明のリチウム二次電池は、先に記載のリチウム二次電池であり、前記負極の表面にポリアクリレート化合物、アジリジン化合物のうちのいずれか一方または両方からなる被膜が形成されていることを特徴とする（例えば、実施例における試験例7～9と実施例3、4のリチウム二次電池）。

係るリチウム二次電池によれば、負極の表面に上記の被膜が形成されているので、この被膜の存在により、負極表面においてポリエーテル変性シリコン油を含む非水電解液が分解するおそれがなく、リチウム二次電池の充放電容量を向上できる。

【0018】

また、本発明のリチウム二次電池においては、前記非水電解液に更に鎖状カー

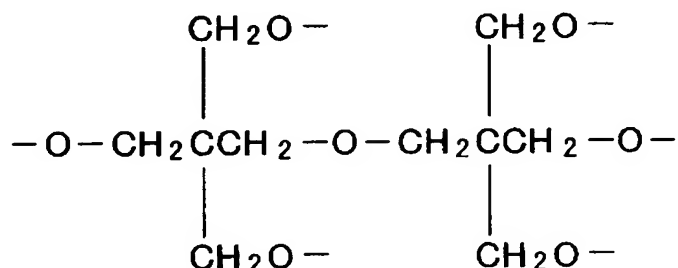
ボネートが添加されていても良い（例えば、実施例における実施例 1～4 のリチウム二次電池）。

【0019】

なお、上記のポリアクリレート化合物としては、下記【化 9】で表されるようなジペンタエリスリトール構造を具備してなるものが好ましく、具体的には、下記【化 10】で表されるような 6 つのアクリル基を有するもの（例えば、実施例における試験例 7～9 及び実施例 3～4 のリチウム二次電池）が好ましい。

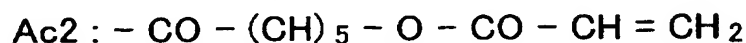
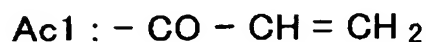
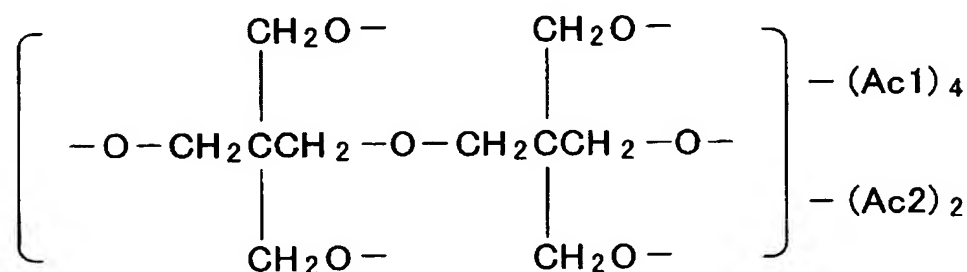
【0020】

【化 9】



【0021】

【化 10】



【0022】

上記のアジリジン化合物としては、下記【化 11】～【化 14】に示す構造のものを例示できる。

更に、アジリジン化合物として、下記【化 12】に示す構造式で表される化合

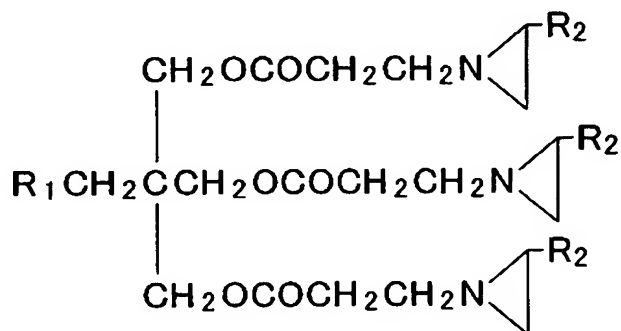
物、又は下記【化11】に示す構造式で表される化合物と下記【化12】（例えば、実施例における試験例7～9及び実施例3～4のリチウム二次電池）に示す構造式で表される化合物との混合物であってもよい。

更にまた、アジリジン化合物として、下記【化13】～【化14】に示すものを含んでいても良い。これらの化合物は、下記の【化11】及び／又は【化12】に示すものと同時に使用することが好ましい。

尚、下記【化11】の構造式中、 R_1 はH、 CH_3 、OHのいずれかであり、 R_2 はHまたは CH_3 のいずれか一方である。また、下記【化12】の構造式中、 R_2 はHまたは CH_3 のいずれか一方であり、下記【化13】における n_1 は0～10の範囲が好ましく、下記【化14】における n_2 は0～10の範囲が好ましい。

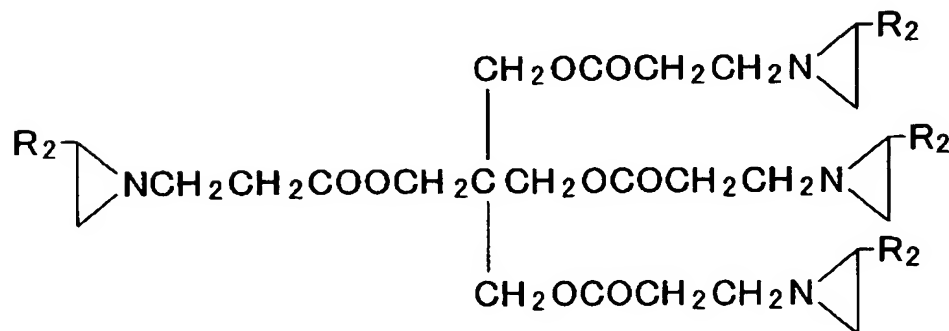
【0023】

【化11】



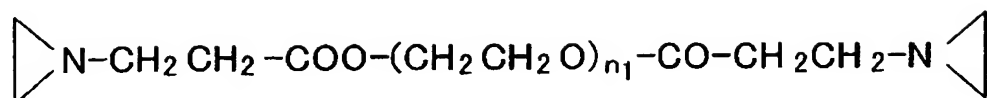
【0024】

【化12】



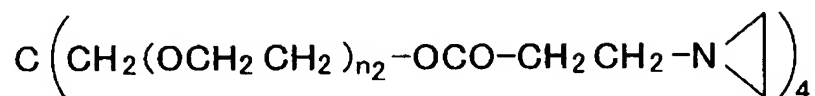
【0025】

【化13】



【0026】

【化14】



【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と非水電解液とを具備してなり、前記非水電解液が、直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなる上記【化7】（上記【化5】と同じ）または上記【化8】（上記【化6】と同じ）のいずれかに示すポリエーテル変性シリコン油と、環状カーボネートと、溶質とを含有してなるものである。尚、上記【化7】または上記【化8】中、kは0～10の範囲であり、mは2から4の範囲の自然数であり、nは1～4の範囲の自然数であり、RはCH₃またはC₆H₅のいずれかであり、ZはCH₃またはC₂H₅のいずれかである。

【0028】

本発明に係る非水電解液は、ポリエーテル変性シリコン油と環状カーボネートとの混合溶媒にリチウム塩（溶質）が溶解されてなる非水電解液である。またこの非水電解液には更に鎖状カーボネートが添加されていても良い。

また、この非水電解液をポリマーに含浸させてなるゲル電解質を用いても良い。ポリマーとしては、PEO、PPO、PAN、PVDF、PMA、PMMA等のポリマーあるいはその重合体を用いることができる。

【0029】

ポリエーテル変性シリコーン油は、上記 [化7] に示したように直鎖ポリシロキサン鎖 ($\text{SiR}_2\text{-O-(SiR}_2\text{O-)}_k\text{-SiR}_2$) の両方の末端に2本のポリエーテル鎖 ($\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-Z}$) が結合してなるもの、または上記 [化8] に示したように直鎖ポリシロキサン鎖 ($\text{SiR}_3\text{-O-(SiR}_2\text{O-)}_k\text{-SiR}_2$) の一方の末端に1本のポリエーテル鎖 ($\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-Z}$) が結合してなるものである。これらのポリエーテル変性シリコーン油は、ポリシロキサン鎖を有するために熱安定性が高く、またポリエーテル鎖中のエーテル結合を構成する酸素とリチウムイオンとが溶媒和するために高いイオン伝導度を示す。

また、直鎖ポリシロキサン鎖の末端の一方または両方にポリエーテル鎖が結合するため、ポリエーテル変性シリコーン油の全体構造が直線状となり、これによりポリエーテル鎖の柔軟性が向上して粘度を低下させることができる。これにより、非水電解液のイオン伝導度を向上できる。また、ポリエーテル鎖が直鎖ポリシロキサン鎖のいずれか一方または両方に結合することで、ポリエーテル変性シリコーン油の粘度をより低下させることができ、非水電解液のイオン伝導度を更に向上することができる。

【0030】

このようなポリエーテル変性シリコーン油を非水電解液に添加することにより、非水電解液の引火点を高めて熱安定性を向上させるとともに、リチウムイオンのイオン伝導度を高めることができる。また、ポリエーテル変性シリコーン油を含む非水電解液をリチウム二次電池の電解質として用いることにより、高温での安定性に優れるとともに高率充放電が可能なりチウム二次電池を構成することができる。

【0031】

また本実施形態のポリエーテル変性シリコーン油は、25℃における粘度が10 cSt未満であることが好ましい。粘度が10 cSt未満であれば、非水電解液の粘度を小さくすることができ、リチウムイオンのイオン伝導度を向上することができる。

また本実施形態のポリエーテル変性シリコーン油は、引火点が160℃以上で

あることが好ましい。引火点が 160°C 以上であれば、非水電解液の引火点を高めることができ、非水電解液の熱安定性を向上できる。

【0032】

また、上記〔化7〕及び上記〔化8〕に示す構造式の中で、 k は $0\sim 10$ の範囲であり、 m は 2 から 4 の範囲の自然数であり、 n は $1\sim 4$ の範囲の自然数であり、 R は CH_3 または C_6H_5 のいずれかであり、 Z は CH_3 または C_2H_5 のいずれかである。

k が 10 を越えると熱安定性は向上するものの、粘度が高くなるおそれがあり、リチウムイオンとの溶媒和する能力が低下してイオン伝導度が低下するので好ましくない。

また、 m が 2 未満だと、後述するポリエーテル変性シリコン油の合成が困難であり、 m が 4 を越えると粘度が高くなって結果的にイオン伝導度が低下するので好ましくない。

また、 n が 1 未満（即ち n が 0 ）だと、ポリシロキサン鎖に連結するポリエーテル鎖がほとんどなくなり、環状カーボネートとの相溶性が低下するので好ましくなく、 n が 4 を越えるとポリエーテル鎖が長くなって粘度が高くなり、イオン伝導度が低下するので好ましくない。

更に、 R が CH_3 または C_6H_5 のいずれかであり、 Z が CH_3 または C_2H_5 のいずれかであれば、ポリエーテル変性シリコン油の合成が容易になる。

【0033】

次に環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のうちの 1 種以上を含むものが好ましい。これらの環状カーボネートはリチウムイオンと溶媒和しやすいため、非水電解液自体のイオン伝導度を高めることができる。

また鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートのうちの 1 種以上を含むものが好ましい。これらの鎖状カーボネートは低粘度であるので、非水電解液自体の粘度を下げてイオン伝導度を高めることができる。ただし、これら鎖状カーボネートは引火点が低いので、過剰に添加すると非水電解液の引火点を下げてしまうので過剰添

加しないように注意を払う必要がある。

【0034】

更にリチウム塩（溶質）としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4]$ を用いることができるが、 LiPF_6 またはBETI塩（ $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ ）のいずれか一方または両方を用いることが好ましい。これらリチウム塩の非水電解質における濃度は、0.5モル/L以上2.0モル/L以下であることが好ましい。非水電解液中にこれらのリチウム塩が含まれるので、非水電解液自体のイオン伝導度を高めることができる。

【0035】

非水電解液におけるポリエーテル変性シリコン油の含有率は、5体積%以上70体積%以下の範囲が好ましく、10体積%以上50体積%以下の範囲がより好ましい。ポリエーテル変性シリコン油の含有率が5体積%未満だと非水電解液の引火点を高めることができないので好ましくなく、含有率が70体積%を超えると非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するので好ましくない。

非水電解液における環状カーボネートの含有率は、30体積%以上95体積%以下の範囲が好ましく、50体積%以上90体積%以下の範囲がより好ましい。環状カーボネートの含有率が30体積%未満だとイオン伝導度が低下するので好ましくなく、含有率が95体積%を超えると非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下するので好ましくない。

【0036】

更に、非水電解液に鎖状カーボネートを添加する場合には、鎖状カーボネートの含有率を5体積%以上70体積%以下の範囲にするのが好ましく、10体積%以上65体積%以下の範囲にするのがより好ましい。鎖状カーボネートの含有率が5体積%未満では添加効果が現れないので好ましくなく、含有率が70体積%を超えると環状カーボネート及びポリエーテル変性シリコン油の含有量が相対的に低下し、非水電解液の引火点が低下するので好ましくない。

【0037】

ポリエーテル変性シリコーン油を製造するには、例えば、R基の一部を水素に置換したポリシロキサンに対して、例えば $(CH_2=CH-)$ のような二重結合を有するポリエーテル化合物を反応させることによって得られる。

例えば、上記 [化5] 及び上記 [化7] のポリエーテル変性シリコーン油は、例えば塩化白金触媒存在下で、 $SiHR_2O(SiR_2O)_kSiHR_2$ (ポリシロキサン) に、 $CH_2=CH(CH_2)_{m-2}O(C_2H_5O)_nZ$ (ポリエーテル置換のポリオレフィン) をハイドロシリレーション反応させることにより得られる。

また、上記 [化6] 及び上記 [化8] のポリエーテル変性シリコーン油は、例えば塩化白金触媒存在下で、 $SiR_3O(SiR_2O)_kSiHR_2$ (ポリシロキサン) に、 $CH_2=CH(CH_2)_{m-2}O(C_2H_5O)_nZ$ (ポリエーテル置換のポリオレフィン) をハイドロシリレーション反応させることにより得られる。

【0038】

次に正極は、正極活物質粉末にポリフッ化ビニリデン等の結着材とカーボンブラック等の導電助材を混合してシート状、扁平円板状等に成形したものを例示でき、更に正極活物質粉末等をシート状、扁平円板状等に成形して金属集電体に積層したものも例示できる。上記の正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケルから選ばれる少なくとも一種とリチウムとの複合酸化物のいずれか1種以上のものが好ましく、具体的には、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 V_2O_5 等が好ましい。また TiS 、 MoS 、有機ジスルフィド化合物または有機ポリスルフィド化合物等のリチウムを吸蔵・放出が可能なものを用いても良い。

【0039】

またセパレータは、非水電解液がゲル化していない場合には必須であり、多孔質のポリプロピレンフィルム、多孔質のポリエチレンフィルム等、公知のセパレータを適宜使用できる。

【0040】

負極は、リチウムを吸蔵・放出が可能な負極活物質粉末に、ポリフッ化ビニリ

デン等の結着材と、場合によってカーボンプラック等の導電助材を混合してシート状、扁平円板状等に成形したものを例示でき、更に負極活物質等をシート状、扁平円板状等に成形して金属集電体に積層したものも例示できる。負極活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ、非晶質炭素等の炭素質材料を例示できる。また、リチウムと合金化が可能な金属質物単体やこの金属質物と炭素質材料を含む複合物も負極活物質として例示できる。リチウムと合金化が可能な金属としては、Al、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd等を例示できる。また負極活物質として金属リチウム箔も使用できる。

【0041】

また、負極の表面には、ポリアクリレート化合物、アジリジン環を有するアジリジン化合物のうちのいずれか一方または両方からなる被膜が形成されていることが好ましい。この被膜が形成されると、ポリエーテル変性シリコン油の分解がこの被膜の存在により防止され、リチウム二次電池の放電容量を高めることができる。

【0042】

なお、ポリアクリレート化合物としては、上記【化9】で表されるようなジペンタエリスリトール構造を具備してなるものが好ましく、特に、上記【化10】で表されるような6つのアクリル基を有する化合物が最も好ましい。

【0043】

アジリジン化合物としては、上記【化11】～【化14】に示す構造のものを例示できる。

またアジリジン化合物として、【化12】に示す構造式で表される化合物、又は上記【化11】に示す構造式で表される化合物と上記【化12】に示す構造式で表される化合物との混合物であってもよい。

また、アジリジン化合物として、上記【化13】～【化14】に示すものを含んでいても良い。これらの化合物は、上記の【化11】及び／又は上記【化12】に示すものと同時に使用することが好ましい。

尚、上記【化11】の構造式中、R₁はH、CH₃、OHのいずれかであり、

R_2 は H または CH_3 のいずれか一方である。また、上記 [化 1 2] の構造式中、 R_2 は H または CH_3 のいずれか一方であり、上記 [化 1 3] における n_1 は 0 ~ 10 の範囲が好ましく、上記 [化 1 4] における n_2 は 0 ~ 10 の範囲が好ましい。

【0044】

これらのポリアクリレート化合物やアジリジン化合物は、非水電解液に添加された状態でリチウム二次電池に組み込まれ、初充電時に負極表面で重合して被膜を形成する。形成された被膜は、リチウムイオンの伝導性に優れる一方でポリエーテル変性シリコン油による溶解性が低く、安定した被膜構造を維持できる。

【0045】

上記 [化 9] 及び [化 10] に示すポリアクリレート化合物は、アニオン重合を行うアニオン付加重合性モノマーであり、充電時に卑な電位を示す負極表面上で被膜を形成する。このポリアクリレート化合物がアニオン重合すると、分子内の二重結合が開裂してそれぞれ別のポリアクリレート化合物と結合する反応が連鎖的に起こり、負極表面上にポリアクリレート化合物が重合してなる被膜が形成される。

即ち、ポリアクリレート化合物による皮膜の形成は、図 1 に示すように進行するものと推定される。まず図 1 (a) に示すように、初充電開始前には、非水電解液中にポリアクリレート化合物が存在しており、次に図 1 (b) に示すように、充電を開始すると、ポリアクリレート化合物が負極表面に引き寄せられ、負極表面上でアニオン重合し、最終的に図 1 (c) に示すように被膜が形成される。

【0046】

また、上記 [化 11] ~ [化 14] に示すアジリジン化合物は、炭素 2 つと窒素 1 つを骨格とするアジリジン環を具備して構成され、このアジリジン環が、リチウムと配位するか、あるいは開裂して別のアジリジン化合物とともに重合体を形成することによって、被膜を形成する。

【0047】

即ち、アジリジン化合物による皮膜の形成は、図 2 に示すように進行するものと推定される。まず図 2 (a) に示すように、初充電開始前には、非水電解液中

にリチウムイオンとアジリジン化合物の全部又は一部が、高次の網目構造にまでは達しない程度のイオン架橋物（「Li-アジリジン架橋物」と称する。）として存在しているものと考えられる。このLi-アジリジン架橋物は、アジリジン化合物の負の電荷を有するアジリジン環が、陽イオンであるリチウムイオンに配位して形成されているものと考えられる。

次に、図2（b）に示すように、充電を開始すると、陽イオンであるリチウムイオンが負極に引き寄せられることによって、Li-アジリジン架橋物が負極表面に付着する。これにより、負極表面において、アジリジン化合物の密度増加が生じる。

次に、リチウムイオンがアジリジン環とのイオン架橋から解き放たれ、負極内に吸蔵される。すると、残されたアジリジン環が開裂し、重合反応が開始され、その結果図2（c）に示すように被膜が形成される。この生成した被膜は負の電荷を帯びているため、陽イオンのみを輸送する被膜となる。そのため、電解液が直接負極に接して分解することを防止することができる。

【0048】

また、ポリアクリレート化合物とアジリジン化合物とが混合されてなる被膜は、ポリエーテル変性シリコン油による溶解性が特に低く、より安定した被膜を維持できる。

即ち図3に示すように、ポリアクリレート化合物とアジリジン化合物が同時に添加された場合は、図1及び図2で説明した重合反応と同様の反応がそれぞれ進行し（図3（a）及び（b））、最終的にポリアクリレート化合物とアジリジン化合物が混合してなる皮膜が形成される（図3（c））。係る皮膜は極めて緻密で強固であり、ポリエーテル変性シリコン油に対する耐性が極めて高いものである。

【0049】

ポリアクリレート化合物は、非水電解液に対して0.1質量%以上1.0質量%以下の範囲で添加することが好ましい。またアジリジン化合物は、非水電解液に対して0.5質量%以上1.5質量%以下の範囲で添加することが好ましい。

ポリアクリレート化合物やアジリジン化合物の添加量が上記範囲より少ないと

負極表面に十分な被膜を形成できなくなるので好ましくなく、添加量が上記範囲より多いと被膜が厚くなり、界面抵抗が増加するので好ましくない。

【0050】

上記のリチウム二次電池によれば、非水電解液に上記のポリエーテル変性シリコーン油が含まれているので、非水電解液の熱安定性が向上し、これによりリチウム二次電池の高温特性を向上できるとともに耐熱性を高めることができる。また、非水電解液に上記のポリエーテル変性シリコーン油が含まれてもイオン伝導度が低下することがなく、これによりリチウム二次電池の高率放電特性を向上できる。

また、負極の表面にポリアクリレート化合物やアジリジン化合物からなる被膜が形成されているので、ポリエーテル変性シリコーン油の分解が防止されて、リチウム二次電池の高率放電特性を向上できる。

【0051】

本実施形態のリチウム二次電池において、ポリアクリレート化合物やアジリジン化合物からなる被膜を負極に形成するには、後述の「化成」のように初充電を行えばよい。

尚、ポリアクリレート化合物やアジリジン化合物は、非水電解液に対する含有量が高い場合、それ自体が他の溶媒及びリチウム塩を取り込んでゲル化し、固体電解質を形成する場合がある。

したがって、本実施形態のリチウム二次電池を非水電解液二次電池として製造する場合には、たとえば、放置してもゲルを形成できない程度に少量のポリアクリレート化合物、アジリジン化合物のうちのいずれか一方または両方を非水電解質に添加し、負極表面にのみ皮膜を形成させればよい。

また、本実施形態のリチウム二次電池をゲル電解質二次電池として製造する場合には、ゲル形成に十分な比較的多量のポリアクリレート化合物やアジリジン化合物を非水電解質に添加し、ゲル化が完全に終了する前に、初充電を行うことによって、負極に皮膜を形成させればよい。

【0052】

【実施例】

「実験例 1：非水電解液の特性」

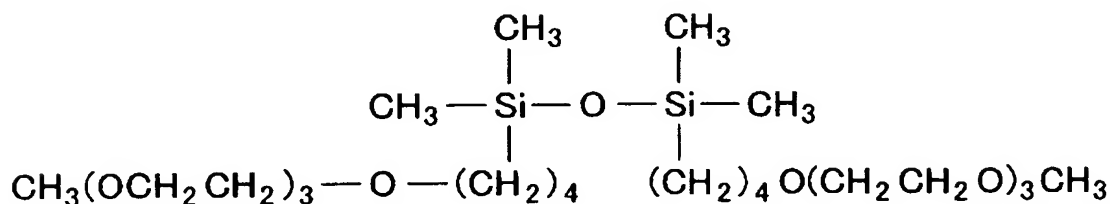
$\text{SiH}(\text{CH}_3)_2\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ と、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}_3$ とを塩化白金触媒存在下でヒドロシリレーション反応させることにより、下記【化 15】に示す構造のポリエーテル変性シリコン油を得た。以下、オイル 1 と称す。尚、このオイル 1 は、上記【化 5】または上記【化 7】において、 R を CH_3 とし、 Z を CH_3 とし、 k を 0 とし、 m を 4 とし、 n を 3 としたものに相当する。

また、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$ と、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{CH}_3$ とを塩化白金触媒存在下でヒドロシリレーション反応させることにより、下記【化 16】に示す構造のポリエーテル変性シリコン油を得た。以下、オイル 2 と称す。尚、このオイル 2 は、上記【化 6】または上記【化 8】において、 R を CH_3 とし、 Z を CH_3 とし、 k を 0 とし、 m を 4 とし、 n を 3 としたものに相当する。

更に、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ と、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{CH}_3$ とを塩化白金触媒存在下でヒドロシリレーション反応させることにより、下記【化 17】に示す構造のポリエーテル変性シリコン油を得た。以下、オイル 3 と称す。

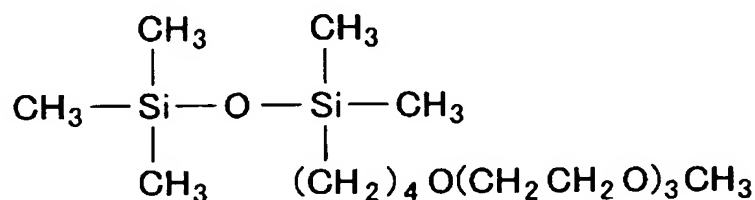
【0053】

【化 15】



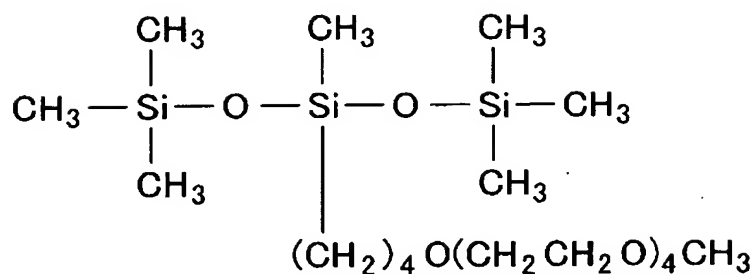
【0054】

【化 16】



【0055】

【化17】



【0056】

オイル1の粘度は25℃で9.7 cStであり、オイル2の粘度は25℃で4.9 cStであり、オイル3の粘度は25℃で9.4 cStであった。またオイル1及び2は-40℃において液体であり、オイル3は-40℃において固体であった。

また、オイル1及びオイル2に対して、JIS-K2265に規定される開放式引火点測定装置により、室温から160℃の範囲で引火点を測定したところ、引火点が検出されなかつた。従ってオイル1及びオイル2の引火点は少なくとも160℃を越えるものである。

【0057】

得られたオイル1～3とエチレンカーボネート（EC）とを混合して混合溶媒とし、更にこの混合溶媒にLiPF₆を1モル/Lの濃度となるように添加することにより、試験例1～6の非水電解液を調製した。尚、表1に非水電解液の組成を示す。表1中、オイル1～3及びECの混合比は体積比である。

【0058】

【表 1】

No	LiPF ₆ (モル/L)	ECの 混合比	オイル1の 混合比	オイル2の 混合比	オイル3の 混合比	皮膜形成 化合物	イオン伝導度 (mS/cm:20℃)	イオン伝導度 (mS/cm:0℃)	粘度 (cSt)
試験例1	1	5	5	-	-	なし	4.2	1.73	19.0
試験例2	1	8	2	-	-	なし	6.5	凍結	10.0
試験例3	1	5	-	5	-	なし	4.3	凍結	12.0
試験例4	1	8	-	2	-	なし	6.8	3.7	9.0
試験例5	1	5	-	-	5	なし	3.8	凍結	22.5
試験例6	1	8	-	-	2	なし	6.0	凍結	14.0
試験例7	1	8	2	-	-	あり	-	-	-
試験例8	1	8	-	2	-	あり	-	-	-
試験例9	1	8	-	-	2	あり	-	-	-

【0059】

また、表1には、各試験例の非水電解液のイオン伝導度及び粘度を示す。イオ

ン伝導度は20℃と0℃で測定し、粘度は25℃で測定した。試験例1～4の非水電解液は、ポリエーテル基がポリシロキサン鎖の末端に結合したポリエーテル変性シリコーン油（オイル1, 2）を含有し、一方、試験例5及び6の非水電解液は、ポリエーテル基がポリシロキサン鎖のほぼ中央に結合したポリエーテル変性シリコーン油（オイル3）を含有している。

【0060】

まずECとオイル1～3の比が5：5である試験例1, 3, 5の非水電解液について、これらの粘度を比較すると、表1に示したように、試験例5の非水電解液の粘度が、試験例1または3の非水電解液よりも高くなっている。この粘度の影響によって、試験例5の20℃におけるイオン伝導度が試験例1または3よりも低くなったものと思われる。また、試験例1, 3, 5のうち、0℃においてイオン伝導度を示したのは、2本のポリエーテル鎖を有するオイル1を含んだ試験例1のみであり、低温でのイオン伝導度に優れることが分かる。

【0061】

次に、ECとオイル1～3の比が8：2である試験例2, 4, 6の非水電解液について、これらの粘度を比較すると、表1に示したように、試験例6の非水電解液の粘度が、試験例2または4の非水電解液よりも高くなっている。この粘度の影響によって、試験例6の20℃におけるイオン伝導度が試験例2または4よりも低くなったものと思われる。また、試験例2, 4, 6のうち、0℃においてイオン伝導度を示したのは、1本のポリエーテル鎖を有するオイル2を含んだ試験例4のみであり、低温でのイオン伝導度に優れることが分かる。

【0062】

以上の結果から、直線構造のオイル1または2を含有する非水電解液（試験例1～4）は、分岐構造のオイル3を含有する非水電解液（試験例5, 6）よりもイオン伝導度が高く、リチウム二次電池の電解液として好適であることが分かる。

【0063】

「実験例2：リチウム二次電池の性能」

実験例1で得られた試験例1～6の非水電解液を用いて、コイン型のリチウム

二次電池を作成し、放電容量を測定した。

電池の製造は、 LiCoO_2 を正極活物質、ポリフッ化ビニリデンを結着剤、カーボンブラックを導電助材、 Al 箔を集電体とするペレット状の正極と、黒鉛を負極活物質、ポリフッ化ビニリデンを結着剤、 Cu 箔を集電体とするペレット状の負極と、ポロプロピレン製セパレータとを重ね合わせた状態で電池容器に挿入し、試験例 1～6 の非水電解液を注入した後に電池容器を封口することにより行い、直径 20 mm、高さ 1.6 mm、設計充放電容量が 5 mAh のコイン型の電池（試験例 1～6）を製造した。

次に、各電池に対して、0.2 C の電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電をした後に 9 時間の定電圧充電する条件で充電を行った。そして、0.2 C の電流で電池電圧が 2.75 V になるまで放電を行うことにより、各電池の放電容量を測定した。結果を図 4 及び図 5 に示す。

【0064】

また、試験例 2, 4, 6 の非水電解液に皮膜形成化合物を添加したものをを用いてコイン型のリチウム二次電池を作成し、放電容量を測定した。

添加する皮膜形成化合物としては、上記 [化 10] に示す構造のポリアクリレート化合物（以下、PAA と表記）と、下記 [化 18] に示す構造のテトラメチロールメタン-トリ- β -アジリジニルプロピネート [tetramethylolmethane-tri- β -aziridinypropionate] と上記 [化 12] の R_2 が H である化合物とが、25:75 の割合で混合した混合物（以下、TAZO と表記）を用いた。

試験例 2, 4, 6 の非水電解液に、PAA を 0.2 質量%、TAZO を 1 質量% の割合で添加することにより、試験例 7, 8, 9 の非水電解液を調製した。これらの具体的な組成は表 1 に併せて示す。

そして、試験例 7, 8, 9 の非水電解液を用いたこと以外は上記と同様にして、試験例 7, 8, 9 のリチウム二次電池を製造した。

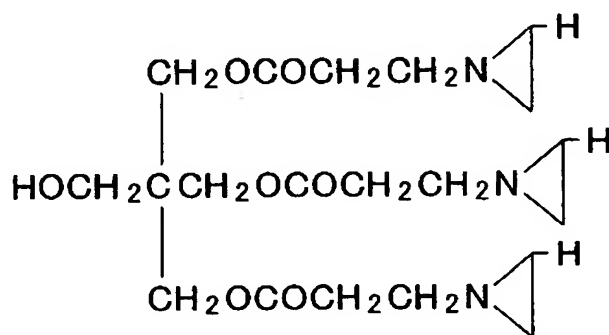
次に、試験例 7, 8, 9 の各電池に対して、0.2 C の電流で電池電圧が 3 V に達するまで定電流充電をした後に 4 時間の定電圧充電をし、更に 0.2 C の電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電をした後に 9 時間の定電圧充電する 2 段階充電を行うことにより、各電池について初充電（化成）を行い、負極

表面に皮膜を形成させた。

その後、全ての電池について、0.2Cの電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電を行って放電容量を測定した。結果を図5に示す。

【0065】

【化18】



【0066】

図4に示すように、実験例2、4、6の電池の放電容量が実験例1、3、5の電池よりも高くなっていることが分かる。これは、実験例2、4、6における非水電解液中のECの含有率が比較的高いため及び粘度が低くイオン伝導度が高いためと考えられる。

一方、図5に示すように、被膜形成化合物を添加した電池（試験例7、8）は、被膜形成化合物が未添加の試験例2、4、6の電池に対して、放電容量が大幅に向上していることが分かる。また、試験例7、8の電池は、直鎖構造のポリエーテル変性シリコーン油（オイル1、2）を含んでおり、試験例9の電池（分岐構造のポリエーテル変性シリコーン油（オイル3）を含有したもの）に対して優れた放電容量を示すことが分かる。

【0067】

また、試験例1～9の非水電解液の引火点並びに、従来の非水電解液の引火点を測定したところ、従来の非水電解液については引火点58℃が確認され、試験例1～9については室温から160℃の範囲で引火点が確認されなかった。これは、試験例1～9の非水電解液には、160℃未満で引火する物質が全く含まれず、このため引火点測定装置によっても引火しなかったと考えられる。

尚、従来の非水電解液は、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (体積比で EC:DEC=3:7) に LiPF_6 を 1.3 モル/L の濃度で溶解させたものである。また、引火点の測定は、JIS-K2265 に規定される開放式引火点測定装置により、室温から 160℃ の範囲で引火点を測定した。

【0068】

「実験例 3：リチウム二次電池の性能」

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (体積比で EC:DEC=3:7) に LiPF_6 を 1.3 モル/L の濃度で溶解させてなる比較例 1 の非水電解液を調製した。

次に、比較例 1 の非水電解液に、上記 [化 15] に示す構造のオイル 1 を 10 体積% の含有率となるように添加することにより、実施例 1 の非水電解液を調製した。

また、比較例 1 の非水電解液に、上記 [化 16] に示す構造のオイル 2 を 10 体積% の含有率となるように添加することにより、実施例 2 の非水電解液を調製した。

更に、実施例 1 の非水電解液に、PAA を 0.2 質量%、TAZO を 1 質量% の割合で添加することにより、実施例 3 の非水電解液を調製した。

更に、実施例 2 の非水電解液に、PAA を 0.2 質量%、TAZO を 1 質量% の割合で添加することにより、実施例 4 の非水電解液を調製した。

次に、比較例 1 の非水電解液に、上記 [化 17] に示す構造のオイル 3 を 10 体積% の含有率となるように添加することにより、比較例 2 の非水電解液を調製した。

更に、比較例 2 の非水電解液に、PAA を 0.2 質量%、TAZO を 1 質量% の割合で添加することにより、比較例 3 の非水電解液を調製した。

【0069】

そして、実施例 1～4 並びに比較例 1～3 の非水電解液を用いたこと以外は実験例 2 と同様にして、実施例 1～4 及び比較例 1～3 のリチウム二次電池を製造した。

次に、実施例 1、2 と比較例 1、2 の各電池に対して、0.5C の電流で電池

電圧が4.2Vに達するまで定電流充電をした後に9時間の定電圧充電する条件で充電を行った。そして、0.2C、0.5C、1.0C、2.0Cの電流で電池電圧が2.75Vになるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図6及び図7に示す。

【0070】

また、実施例3、4と比較例3の電池については、0.2Cの電流で電池電圧が3Vに達するまで定電流充電をした後に4時間の定電圧充電をし、更に0.2Cの電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電をした後に9時間の定電圧充電する2段階充電を行うことにより、各電池について初充電（化成）を行い、負極表面に皮膜を形成させた。

その後、0.2C、0.5C、1.0C、2.0Cの電流で電池電圧が2.75Vになるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図6及び図7に示す。

【0071】

図6に示すように、0.2～1.0Cの放電電流の範囲では、実施例3、4の電池の放電容量が実施例1、2の放電容量よりも高くなっていることが分かる。これは、実施例3及び4の電池では被膜形成化合物を添加して負極表面に被膜を形成しているので、オイル1、2の分解が抑制されて放電容量が向上したものと考えられる。

また図6及び図7に示すように、比較例2はいずれの放電電流でも実施例3とほぼ同等の放電容量を示すが、比較例3は1.0～2.0Cの範囲で実施例1～4よりも放電容量が低くなっていることが分かる。

【0072】

次に、図8には、充放電電流を1Cとしたときのサイクル特性を示す。図8に示すように、実施例3の電池は比較例1よりもサイクル特性が優れていることが分かる。

また、実施例4は比較例1よりも放電容量が少ないものの、サイクル曲線の傾きが比較例1より小さくなっており、サイクルの進行に伴う放電容量の劣化が比較例1よりも少ないことが分かる。

更に、比較例 3 の電池は、実施例 4 よりも放電容量が少なく、またサイクル曲線の傾きが実施例 4 より大きくなっており、サイクルの進行に伴う放電容量の劣化が実施例 4 よりも大きいことが分かる。

このように、被膜形成化合物を添加した非水電解液を備えたりチウム二次電池（実施例 3、4）は、サイクル特性に優れることが分かる。

【0073】

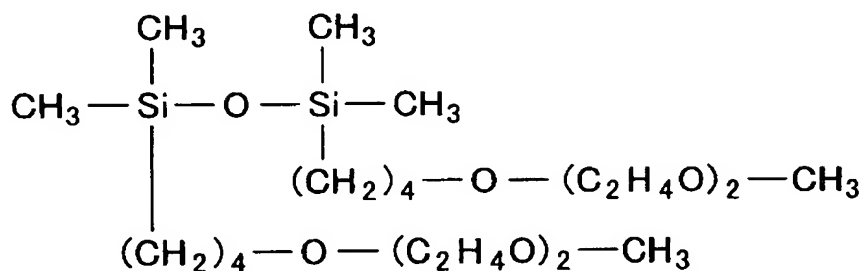
次に、下記【化19】に示す構造のポリエーテル変性シリコン油を合成した。以下、オイル 4 と称す。尚、このオイル 4 は、上記【化5】または上記【化7】において、RをCH₃とし、ZをCH₃とし、kを0とし、mを4とし、nを2としたものに相当する。

そして、上記の比較例 1 の非水電解液に、下記【化19】に示す構造のオイル 4 を 10 体積%の含有率となるように添加することにより、実施例 5 の非水電解液を調製した。

そして、実施例 5 の非水電解液を用いたこと以外は実験例 2 と同様にして、実施例 5 のリチウム二次電池を製造した。

【0074】

【化19】



【0075】

次に、実施例 5 の電池に対して、0.5 C の電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電をした後に 9 時間の定電圧充電する条件で充電を行った。そして、0.2 C、0.5 C、1.0 C、2.0 C の電流で電池電圧が 2.75 V になるまでそれぞれ放電を行うことにより、放電電流毎の各電池の放電容量を測定した。結果を図 9 に示す。また図 9 には実施例 1 及び比較例 1 の結果を併せて示

す。

【0076】

図9に示すように、実施例5の電池は、放電電流が0.2C、0.5Cのときに、実施例1よりも放電容量が向上していることがわかる。

【0077】

このように、実施例5の電池の放電容量が実施例1よりも向上したのは次の理由によるものと考えられる。

即ち、実施例1の非水電解液に含まれるオイル1は、上記〔化5〕に示す構造式においてnを3にしたものに相当するが、このオイル1は図10に示すようにオイル1の単独でリチウムイオン (Li^+) に配位できる。更に、電解液中にはECのみにより配位されたりチウムイオン (Li^+) も共存している。

このような実施例1の電解液を用いた場合、初充電において、図10に示すように、負極表面にEC由来の被膜10とシリコンオイル分解由来の被膜20が競争反応で生成する。このようにして、負極表面上にリチウムイオンが透過しないシリコンオイル分解由来の被膜20が生成されるものと考えられる。

【0078】

それに対して、実施例5の非水電解液に含まれるオイル4は、上記〔化5〕に示す構造式においてnを2にしたものに相当するが、このオイル4は図11に示すようにオイル4単独ではnの数が小さいためリチウムイオン (Li^+) に配位できない。すなわち図11に示すように電解液中ではリチウムイオンがECのみに配位する。

このため、図11に示すように、初充電において、EC由来の被膜10が図10の場合よりも多く形成される。その結果、実施例1の電解液よりも実施5の方がより良好な被膜を形成でき、これにより0.2C及び0.5Cのときにおける放電容量が増加したものと思われる。

【0079】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の非水電解液によれば、上記の〔化5〕または〔化6〕に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコン油を含むので

、熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性が高い非水電解液を得ることができる。

また、本発明のリチウム二次電池によれば、非水電解液が上記の〔化7〕または〔化8〕に記載の構造を有するポリエーテル変性シリコン油を含むので、非水電解液の熱安定性及びにイオン伝導性が向上し、高温での安定性に優れるとともに高率充放電が可能なりチウム二次電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 負極にポリアクリレート化合物の被膜が形成される機構の説明図。

【図2】 負極にアジリジン化合物の被膜が形成される機構の説明図。

【図3】 負極にポリアクリレート化合物及びアジリジン化合物の被膜が形成される機構の説明図。

【図4】 試験例1～6のリチウム二次電池の放電曲線を示すグラフ。

【図5】 試験例2, 4及び6～9のリチウム二次電池の放電曲線を示すグラフ。

【図6】 実施例1～4及び比較例1のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図7】 比較例1～3のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図8】 実施例3～4及び比較例1, 3のリチウム二次電池のサイクル数と放電容量との関係を示すグラフ。

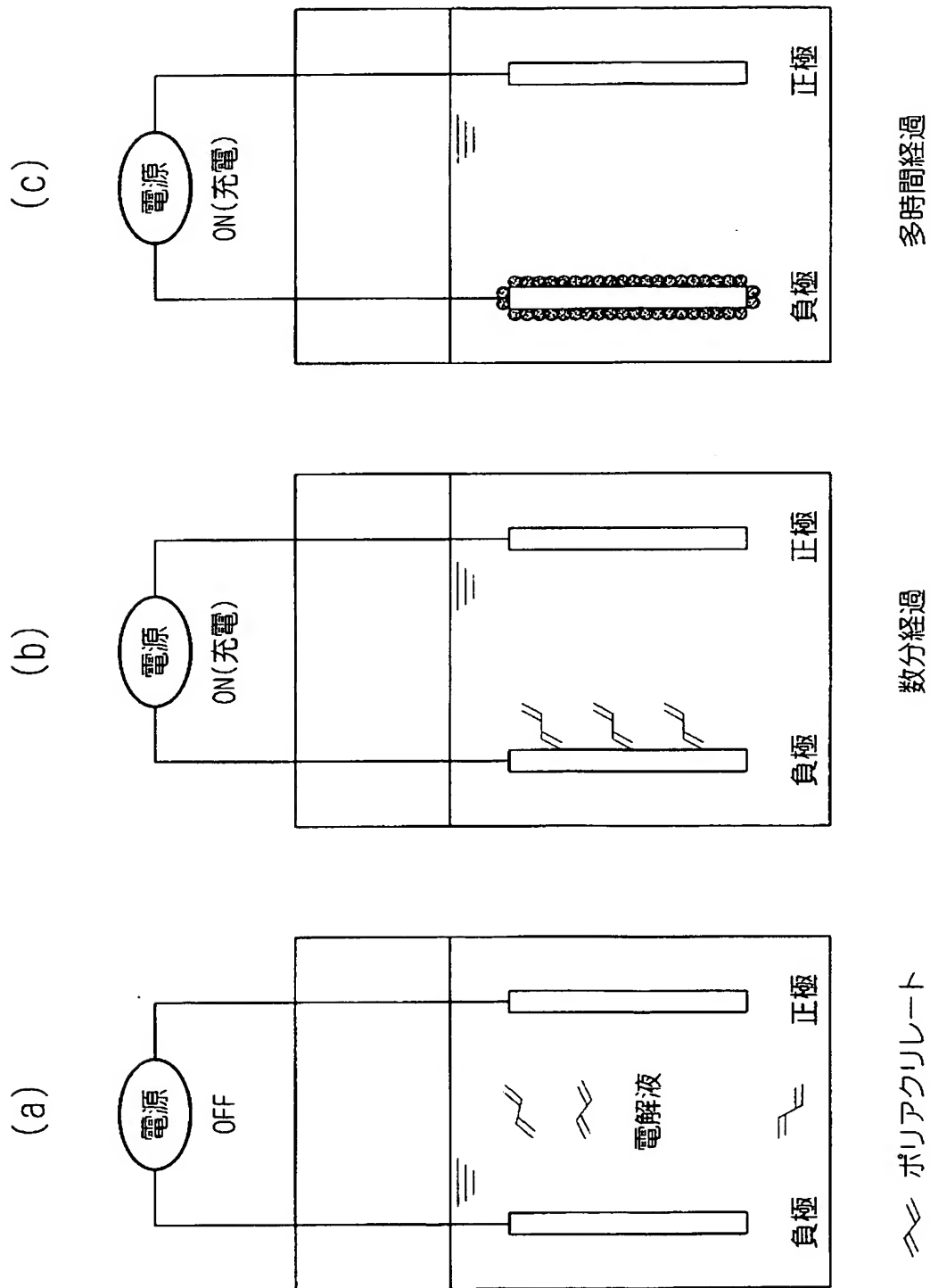
【図9】 実施例1, 4及び比較例1のリチウム二次電池の放電電流と放電容量との関係を示すグラフ。

【図10】 実施例1の非水電解液を用いた場合の初充電時の反応機構を説明するための模式図。

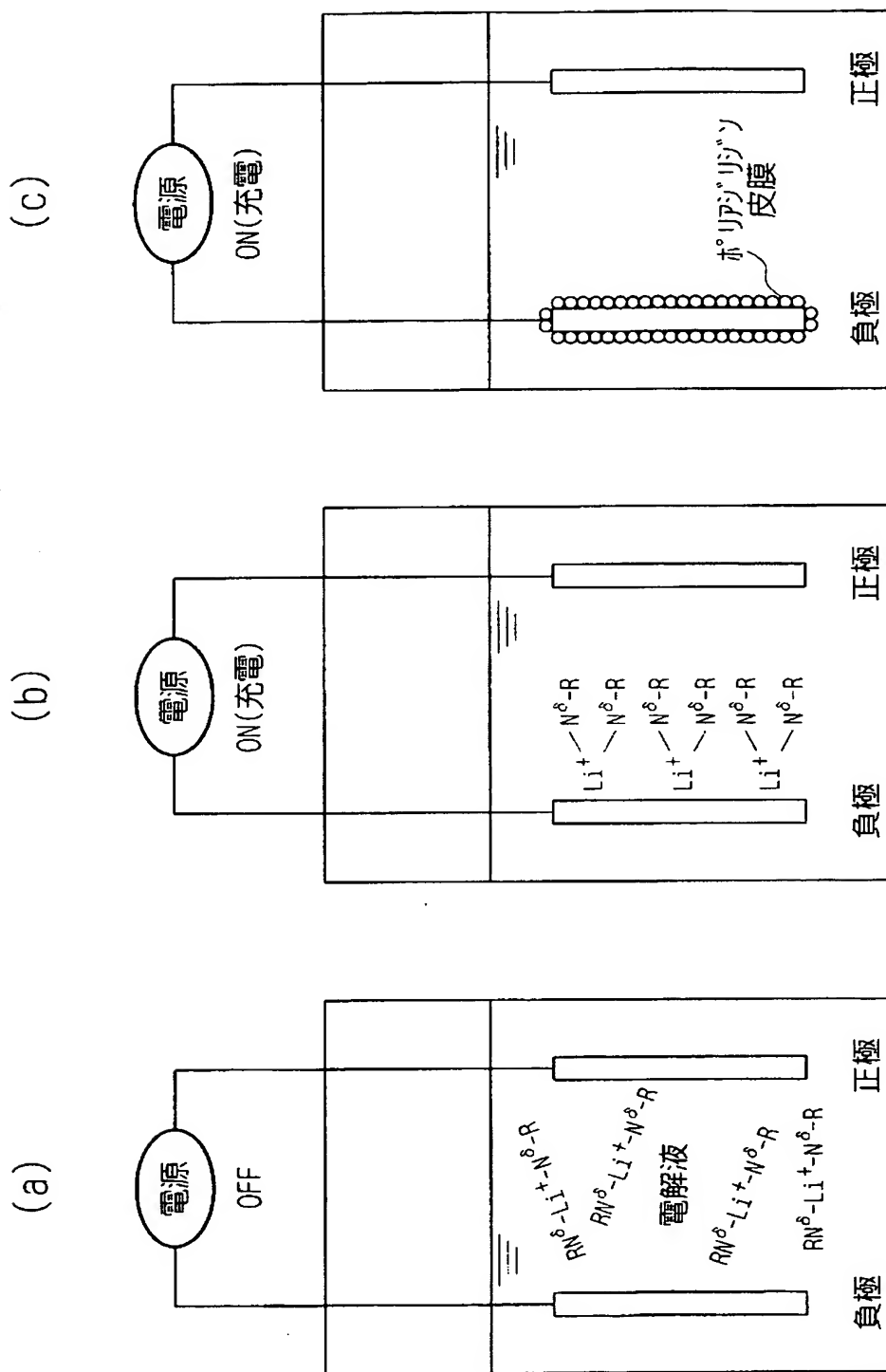
【図11】 実施例5の非水電解液を用いた場合の初充電時の反応機構を説明するための模式図。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

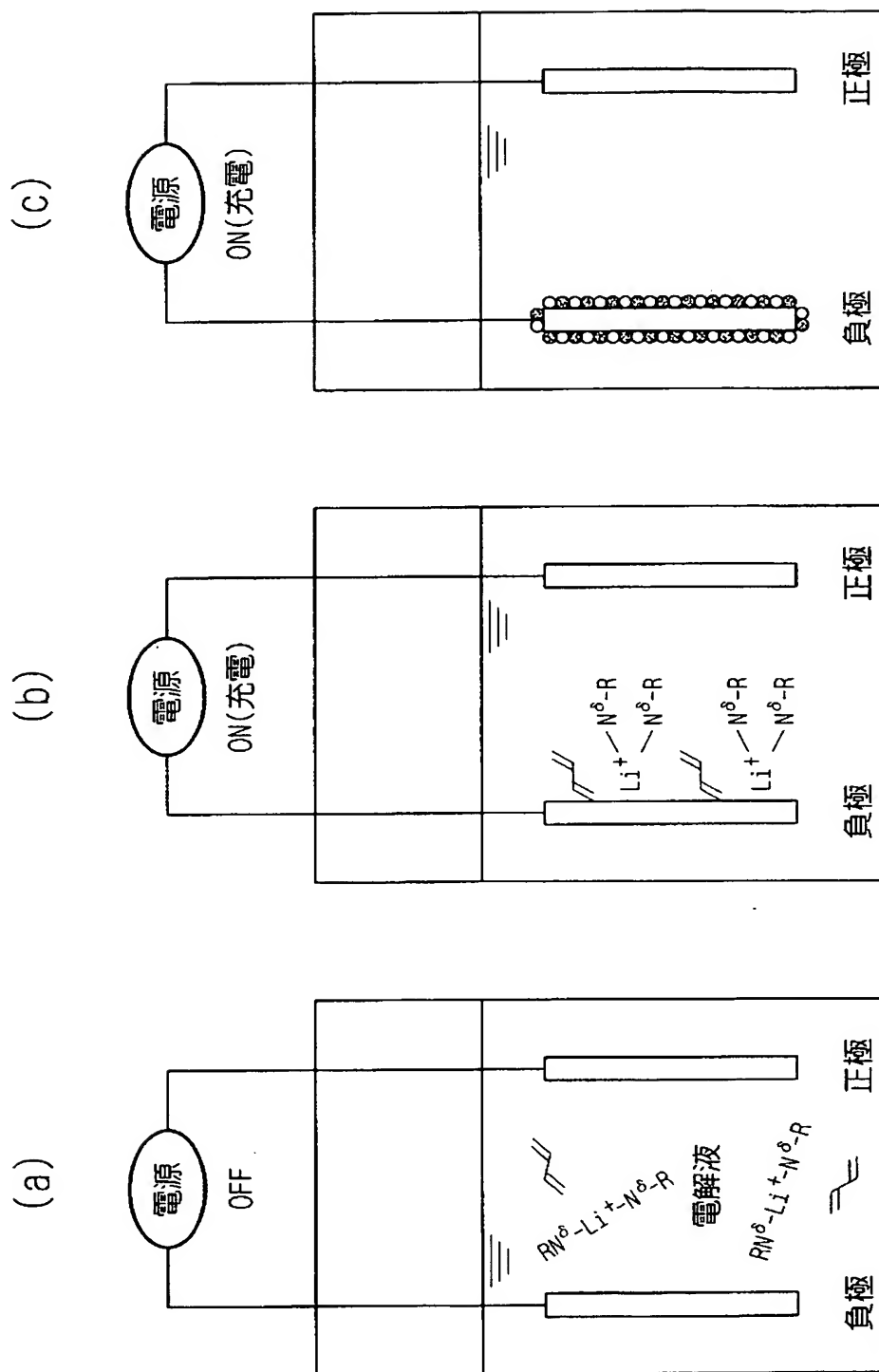


多時間経過

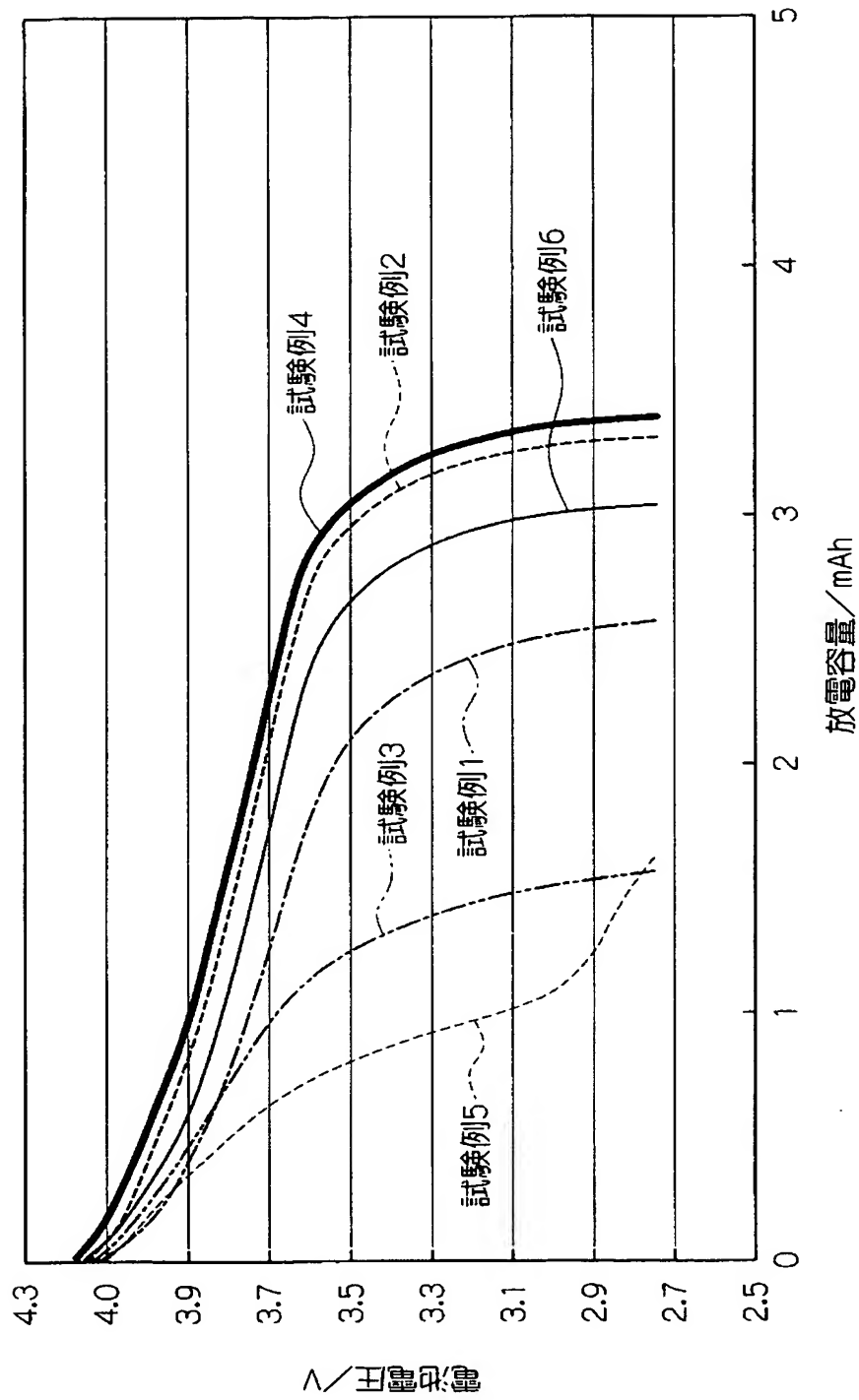
数分経過

$RN^{\delta}-Li^{+}-N^{\delta}-R : Li$ -ポリリジン架橋物

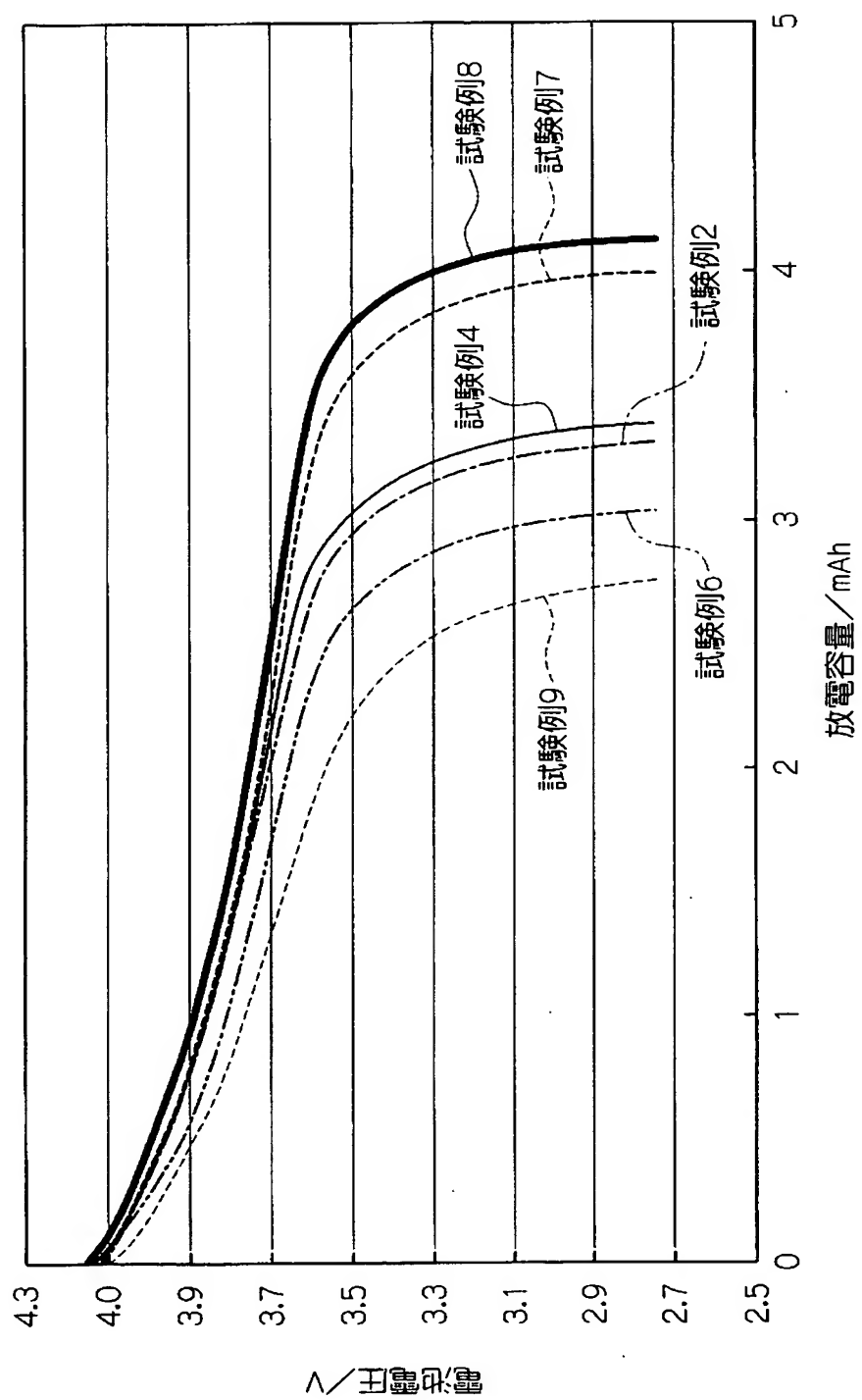
【図 3】



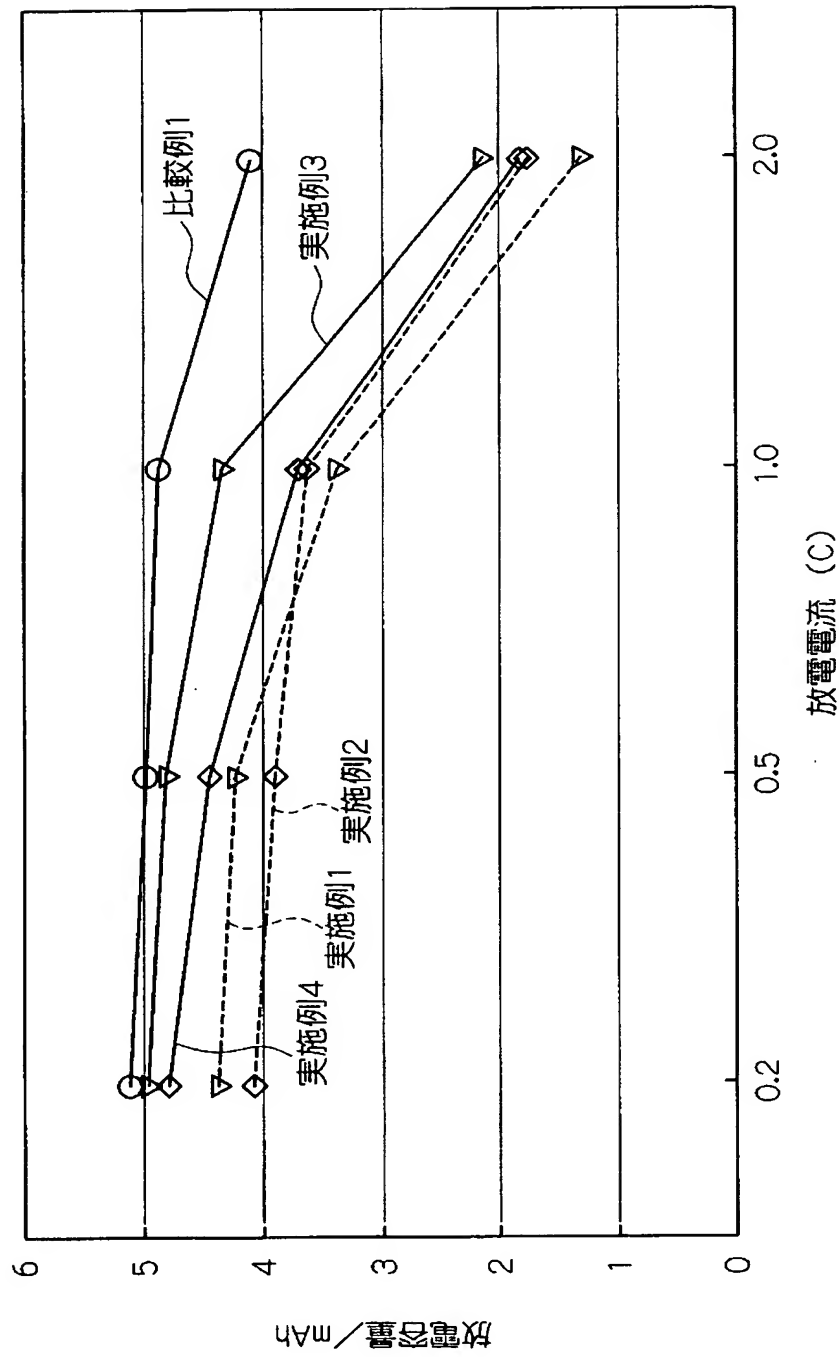
【図 4】



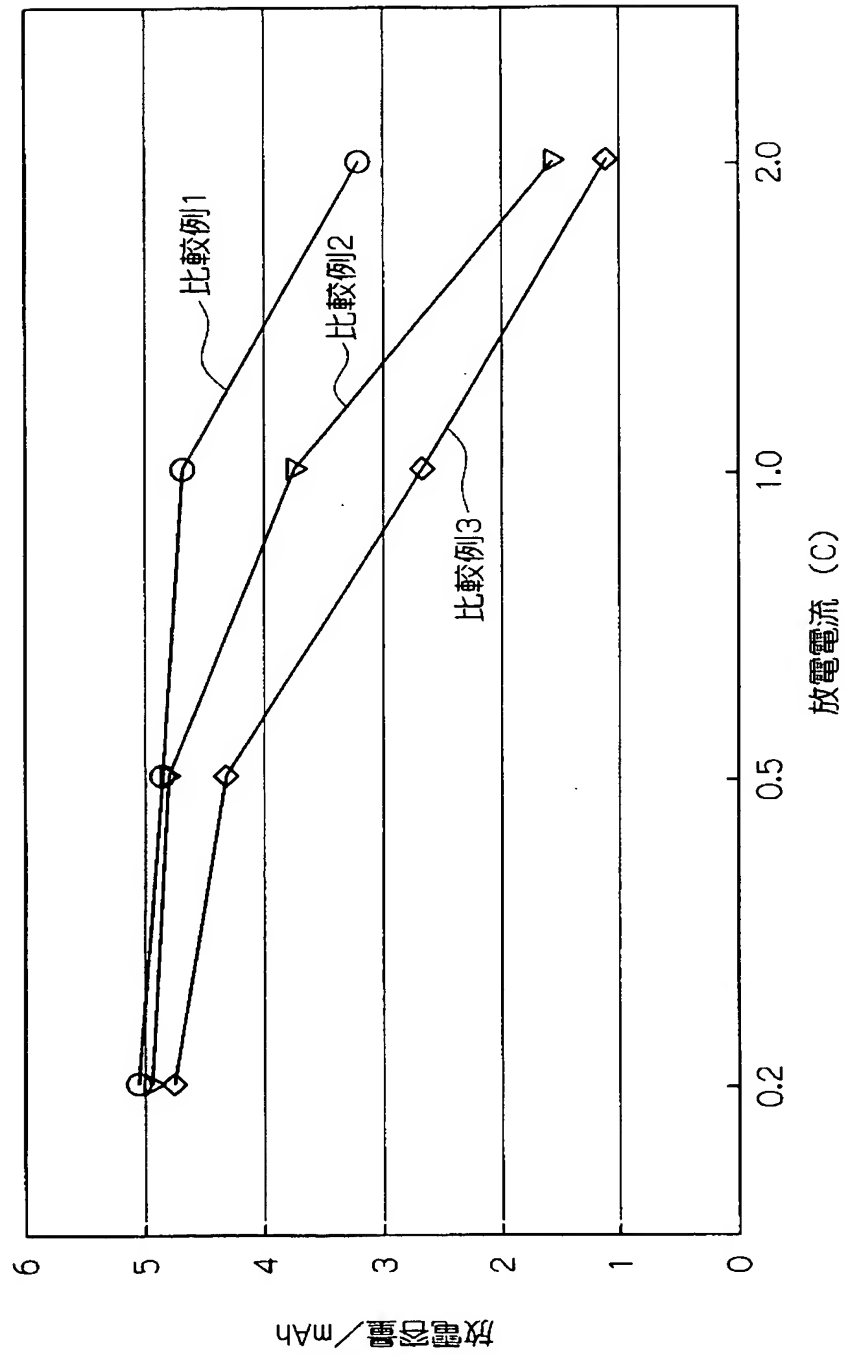
【図 5】



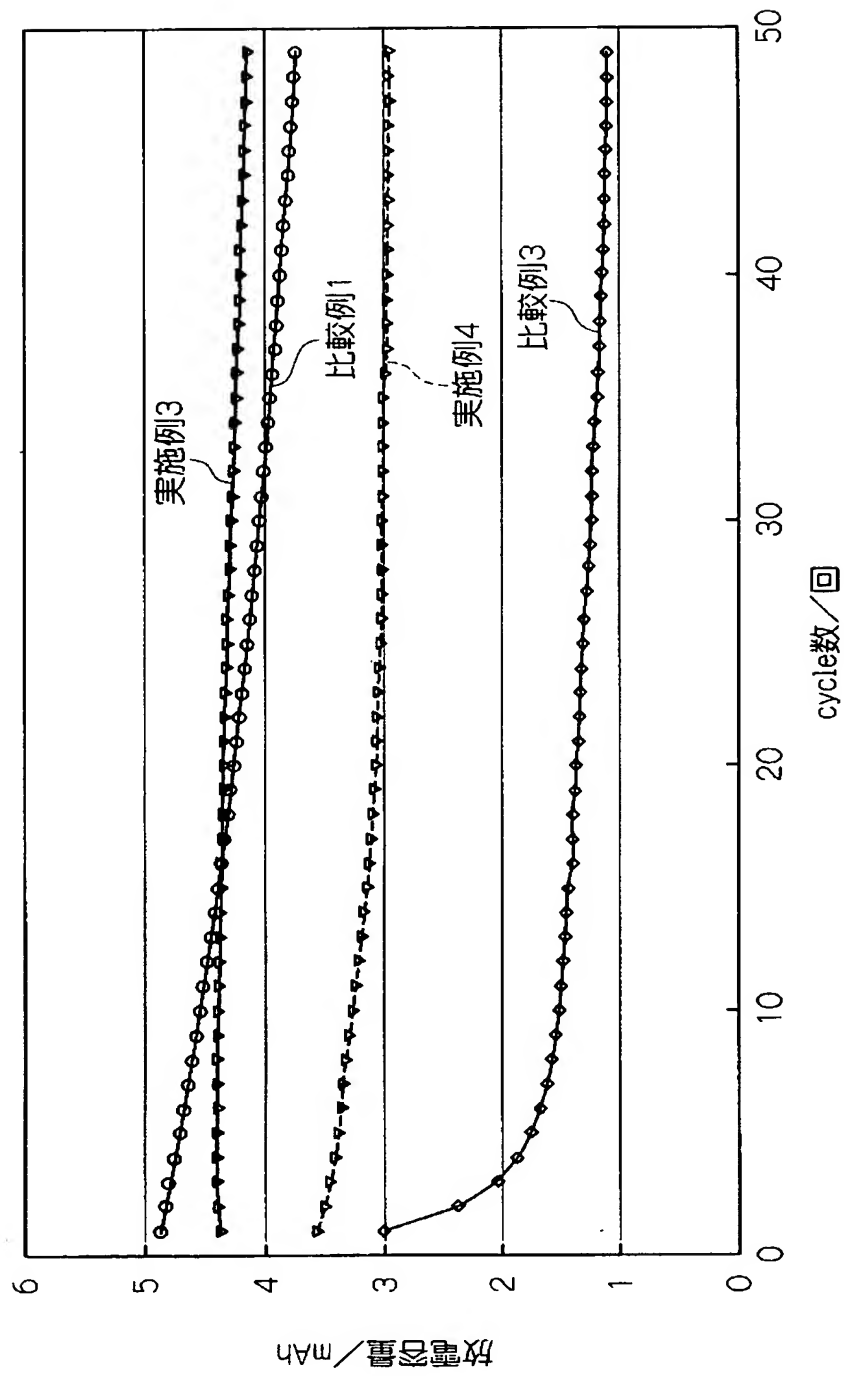
【図 6】



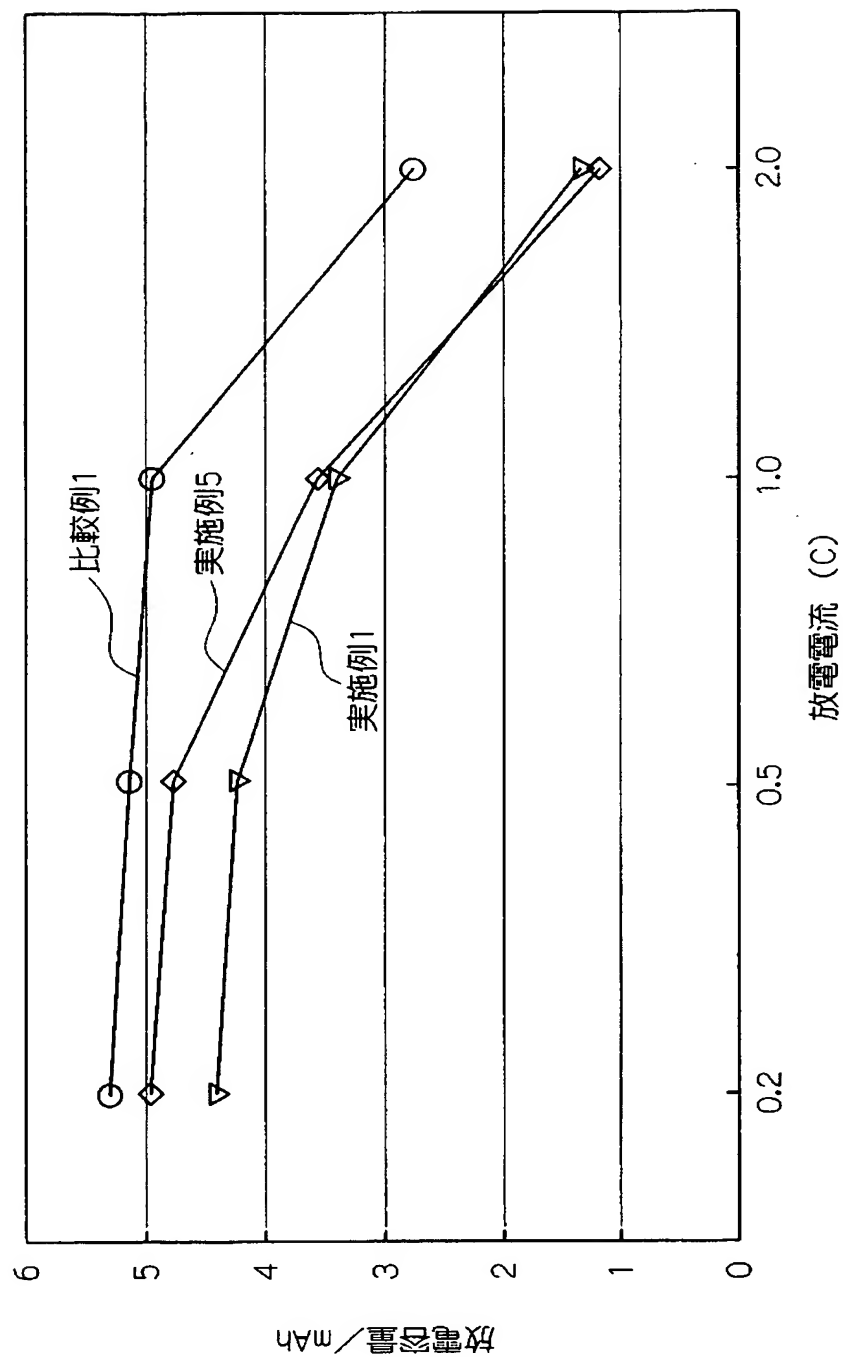
【図 7】



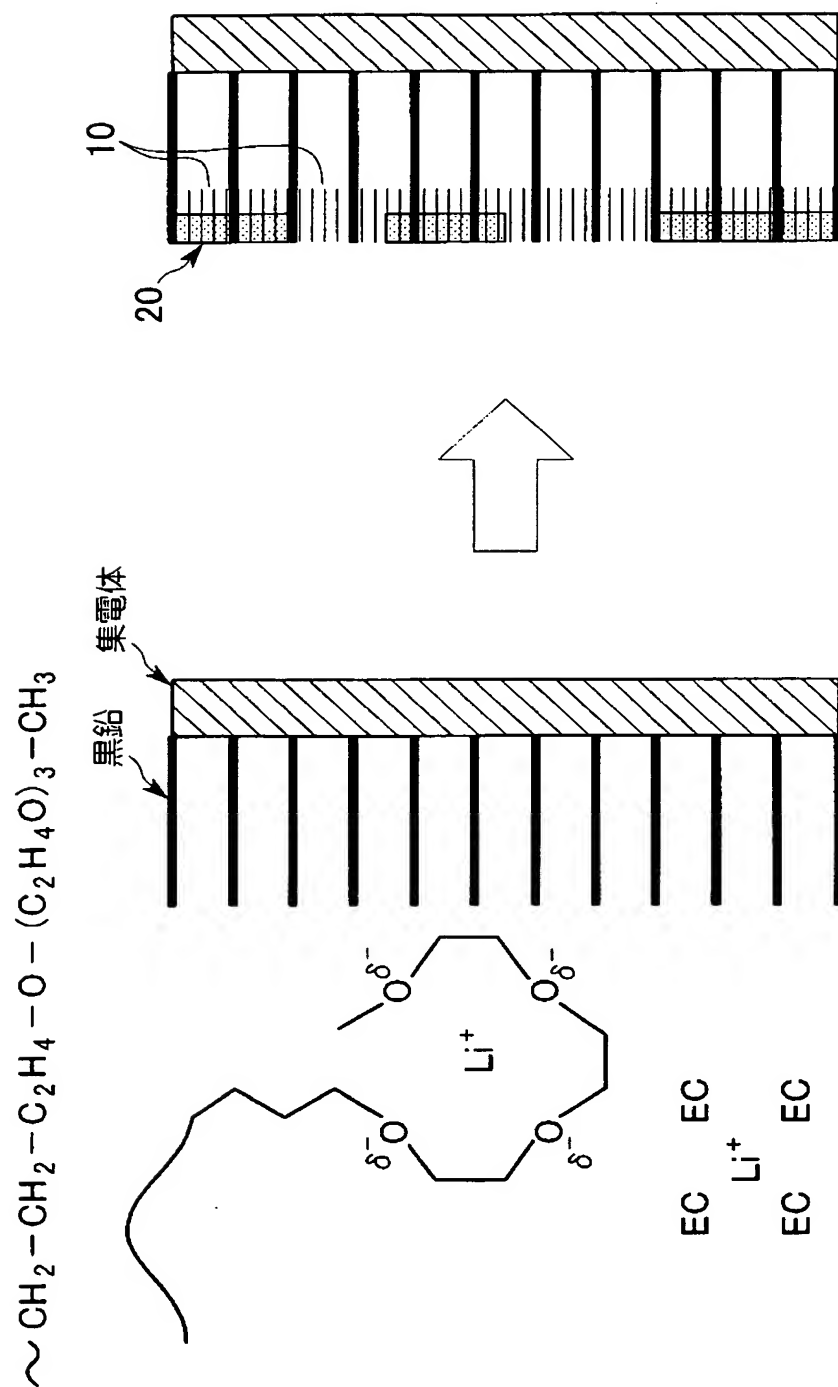
【図 8】



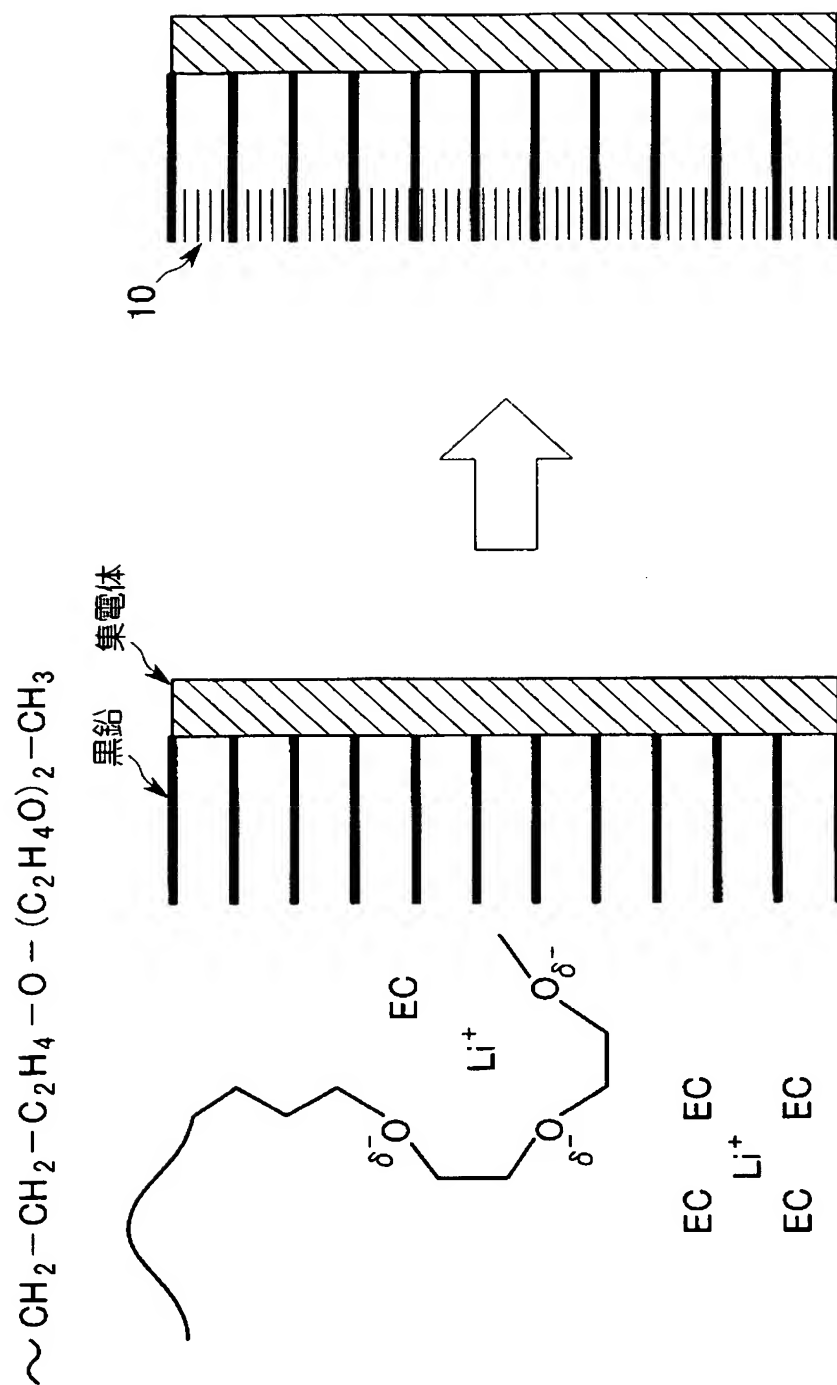
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱安定性に優れ、かつリチウムイオンのイオン伝導性に優れた非水電解液及びリチウム二次電池を提供する

【解決手段】 直鎖ポリシロキサン鎖の末端にポリエーテル鎖が結合してなるポリエーテル変性シリコーン油と、環状カーボネートと、溶質とが含有されてなることを特徴とする非水電解液及びこの非水電解液を備えたリチウム二次電池を採用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 3 0 4 7
受付番号	5 0 3 0 0 0 2 4 1 1 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	598045058
【住所又は居所】	神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7
【氏名又は名称】	株式会社サムスン横浜研究所

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [598045058]

1. 変更年月日 1998年 8月11日
- [変更理由] 識別番号の二重登録による統合
- [統合元識別番号] 598019820
- 住 所 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7
- 氏 名 株式会社サムスン横浜研究所